

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-019724**

(43)Date of publication of application : **21.01.2000**

---

(51)Int.Cl.

**G03F 7/004**

**G03F 7/00**

---

(21)Application number : **10-184783**

(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22)Date of filing : **30.06.1998**

(72)Inventor : **KAWAMURA KOICHI**

---

### (54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition, exhibiting formability of a contrasty picture without lowering sensitivity, and satisfactory, in particular, in contrast, fuzzy printing, white-light safety, and large development tolerance.

SOLUTION: This composition contains a high-polymer compound having, at least, (a) a fluoro-aliphatic group and (b) an acidic group having hydrogen atoms bonded to carbon atoms neighboring an electron attractive group, and preferably, has, as copolymeric constituents, (a) an additionally polymerizable monomer having a fluoro-aliphatic group and (b) an additionally polymerizable monomer having an acidic group with hydrogen atoms bonded to carbon atoms neighboring an electron attractive group.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-19724  
(P2000-19724A)

(43)公開日 平成12年1月21日(2000.1.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード*(参考)
G03F 7/004	504	G03F 7/004	2H025
7/00	503	7/00	2H096

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 41 頁)

(21)出願番号 特願平10-184783

(22)出願日 平成10年6月30日(1998.6.30)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB03 AC01 AD03 BE01  
CB52 CC20 FA17  
2H096 AA08 BA10 BA20 CA03 EA02  
GA08

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示し、特に、硬調で、かつ、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性の広い満足するべき、感光性組成物を提供する。

【解決手段】 少なくともa.フルオロ脂肪族基、b.電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を有する高分子化合物を含有することを特徴とし、好ましくは、a.フルオロ脂肪族基を有する付加重合可能なモノマー、b.電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を有する付加重合可能なモノマーを共重合成分として有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも a. フルオロ脂肪族基、b. 電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を有する高分子化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記高分子化合物が、下記 a.、b. で示される構成単位を共重成分として有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

a. フルオロ脂肪族基を有する付加重合可能なモノマ

ー、

b. 電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を有する付加重合可能なモノマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なフッ素系高分子（以下、フッ素系ポリマーとも称する）を含有する感光性樹脂組成物に関するものであり、特に平版印刷版に有用な感光性樹脂組成物に関し、さらに平版印刷版において硬調な画像形成性を与える感光性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】基板上に感光性樹脂組成物が塗布される平版印刷版は通常露光後、アルカリ現像により露光部もしくは未露光部を除去し画像を得る。次に印刷過程に於いて残存した感光性樹脂組成物からなる画像がインキ受容部として作用し、また溶出したあと現出した基板が水受容部として作用し印刷物が得られる。この際、良好な印刷物を得るためには、露光現像後得られる画像ができるだけ画像部と非画像部のディスクリミネーションが高い、すなわち階調が高い（硬調）ものが画像再現性、および耐傷性の点で好ましく、かつ感度の高く、焼きぼけ、白灯安全性および現像許容性を満足すべき物が必要とされる。

【0003】ここで、画像が軟調であるとはステップウェッジを通して露光し現像したときに画像が残存し始める段数と完全に膜が残存している段数との差が大きいことを意味する。また逆に画像が硬調であるとは画像が残存し始める段数と完全に膜が残存している段数との差が小さいことを意味する。

【0004】また焼きぼけとは、感光物の分解により生じたガスによりリスフィルムが浮き上がり完全な密着露光ができなくなるために生じるものであり、一般的にクリア感度を同一にしたとき、画像が硬調であるほど焼きぼけを解消しやすい。また、白灯安全性とは、印刷版を蛍光灯などの白灯下に曝したときに画像の感度の安定性を示すものであり、画像が硬調なもののほど白灯安全性が良い。なおステップウェッジとは一段ごとに濃度が 0.15 ずつ変化する短冊形のフィルムであり、露光量と露光後現像した後の感光層残膜量との関係を得る際に用いられる。またクリア感度とは露光現像後画像がで

き始めるときの感度を意味する。また現像許容性とは、現像液の濃度が変化したときに、露光し現像したあとの画像感度がどれだけ変動するかを観るものであり、感度の変動が小さいものほど現像許容性がよいという。

【0005】またネガ型平版印刷版として代表される光重合開始剤と重合可能な 2 重結合を有するモノマーを含有する光重合系印刷版、とくに可視光領域のレーザー光線に対して感度の高いレーザー直接露光型印刷版においては、従来階調が軟調であるため印刷版を固定しミラーを高速で回転し露光するインナードラム型のレーザープレートセッターで画像露光すると、散乱光や反射光によるカブリが発生しやすかった。印刷版の耐刷力を上げるために、高いエネルギーで露光したいが、散乱光や反射光によるカブリがますます悪くなるため、露光量を上げ耐刷力を上げることができなかった。耐刷力を上げるために、高露光量でも散乱光や反射光によるカブリが発生しないようにする事が必要である。そのためには、階調を硬調にする事で解決することができる。なぜなら、レーザーによる画像露光は、1 ドット当たり約 1  $\mu$  秒オーダーの時間露光されるが、散乱光や反射光によるカブリは数分のオーダーで極めて弱い光が長時間感光材料にさらされ、感光層が光硬化するものである。

【0006】よって、感光材料の階調が硬調になると弱い光では感光材料が光硬化し難く、現像により除去されカブリにならないのである。また赤外線レーザーなどを用いて描画する感熱型平版印刷版においては画像部と非画像部のディスクリミネーションが低い、すなわち階調が低い（軟調）ために素手で触れた部分の画像抜けを生じたり、また外傷に対する安定性が悪いという問題点があった。

【0007】これらの問題点を解決するために界面活性剤を添加する方法がいくつか提示されてきた。たとえば特開昭 59-121044 号公報には高感度化したポジ型感光性樹脂組成物に両性界面活性剤および有機ホウ素系活性剤を添加することにより現像許容性を広くする方法が示されている。また特開昭 62-251740 号公報には高感度化したポジ型感光性樹脂組成物に非イオン性界面活性剤を添加することにより現像許容性を広くする方法が示されている。しかしながら、いずれの方法もある程度の現像許容性改善の効果はあったが十分なものではなく、十分な効果を得ようとすると感度低下を招いた。また焼きぼけ、白灯安全性に関しては効果が得られなかった。

【0008】また、特開平 8-15858 号公報には界面活性剤としてフルオロ脂肪族基、ポリオキシアルキレン基、および酸性水素原子基を有するフッ素系ポリマーが記載されている。しかしながら、該公報に具体例として記載されているポリマーを用いても焼きぼけ、白灯安全性に関してはなんら効果が得られなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術の上記問題点を解決し、感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示す感光性樹脂組成物を提供しようとするものである。特に、硬調で、かつ、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性の広い満足するべき、感光性樹脂組成物を提供しようとするものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、感光性樹脂組成物にある特定のフッ素系ポリマーを添加することにより、上記目的が達成されることを見いだした。すなわち本発明は、フッ素系ポリマーとして表面活性、親油性、アルカリ可溶性の各部分を備えた次のような共重合体を感光性樹脂組成物に添加すると感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示し、かつ、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性を広くしたポジ型感光性樹脂組成物が得られることを見いだした。またこの方法は、従来公知の方法で高感度化したポジ型感光性樹脂組成物の硬調化に特に有効であり、本発明によるフッ素系ポリマーを添加することで、軟調であった画像が硬調化し、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性が改善されることを見いだした。

【0011】また本発明のフッ素系ポリマーを添加することによりネガ型平板印刷版では階調が高くなり、とくにレーザー感光性光重合系印刷版においてはレーザー光に対して高感度でかつ散乱光や反射光によるかぶり性が良好で高耐刷力を有する印刷版が得られることが判明した。また感熱型平板印刷版においてはディスクリミネーションが大きく画像強度が強くとって素手で触れた部分の画像抜けを起こさず、また外傷に対する安定性が向上した印刷版が得られることが判明した。

【0012】本発明によるフッ素系ポリマーとは、つぎの構成からなるポリマーである。

(1) 少なくとも a. フルオロ脂肪族基、b. 電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を有する高分子化合物。

【0013】(2) 下記 a.、b. で示される構成単位を共重合成分として有するものであることを特徴とする前記高分子化合物。

a. フルオロ脂肪族基を有する付加重合可能なモノマー、

b. 電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を有する付加重合可能なモノマー、

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の特徴をなすフッ素系ポリマーについて詳細に説明する。本発明で用いるフッ素系ポリマーは上記 a.、b. の基を有するものならばどんなポリマーの形態でもよい。具体的な形態としてはアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂などを用いる

ことができる。そのうち、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用であり、特にアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用である。

【0015】アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂のうち合成適性の上でアクリル樹脂、メタアクリル樹脂が特に有用であり、以下アクリル樹脂、メタアクリル樹脂について詳細に記載する。本発明で用いるフッ素系ポリマーが(メタ)アクリル樹脂の場合、次の構成単位を共重合成分として有するものからなる。

a. フルオロ脂肪族基を有する付加重合可能なモノマー、

b. 電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を有する付加重合可能なモノマー、

【0016】先ず、本発明のフッ素系ポリマーの共重合成分 a. である、フルオロ脂肪族基を有する付加重合可能なモノマーについて説明するについて詳しく述べる。フルオロ脂肪族基とは、炭素原子上の水素原子がフッ素化され、通常飽和されかつ一般に1価、2価の脂肪族基である。これは直鎖、分岐鎖、または環式のものを含む。フルオロ脂肪族基は本発明の目的において十分な効果を発揮するためには、3~20、好ましくは6~12の炭素原子を有し、かつ40重量%以上の好ましくは50重量%以上の、炭素原子に結合したフッ素を有するものである。好適なフルオロ脂肪族基は、 $C_nF_{2n+1}$ —

(nは1以上、好ましくは3以上の整数)のように実質上完全に、または十分にフッ素化されたパーフルオロ脂肪族基(Rf基とも略す)である。

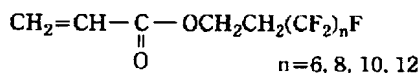
【0017】成分 a. として示されるフルオロ脂肪族基を有する付加重合可能なモノマーにおける付加重合性モノマー部としては、ラジカル重合可能な不飽和基を持つビニル単量体が用いられる。これらのビニル単量体のうち好ましいものとしてはアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン系、ビニル系である。フルオロ脂肪族基結合したアクリレート、メタクリレートの具体例としては、例えば、 $Rf-R'-OOC-C(R'')=CH_2$  (ここでR'は、例えば、単結合、アルキレン、スルホンアミドアルキレン、またはカルボンアミドアルキレンであり、R''は水素原子、メチル基、ハロゲン原子、またはパーフルオロ脂肪族基)で表される化合物が挙げられる。

【0018】これらの具体例としては例えば米国特許第2803615号、同第2642416号、同第2826564号、同第3102103号、同第3282905号、及び同第3304278号、特開平6-256289号、特開昭62-1116号、特開昭62-48772号、特開昭63-77574号、特開昭62-36657号に記載のもの及び日本化学会誌1985 (No. 10) 1884~1888頁記載のものを挙げることができる。またこれらのフルオロ脂肪族基結合モノマーのほ

かにも、Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd., 34 巻1984年27~34頁記載のフルオロ脂肪族基結合マクロマーを優位に用いることができる。またフルオロ脂肪族基結合モノマーとしては、下記構造式の様なパーフルオロアルキル基の長さの異なる混合物であっても用いることができる。

【0019】

【化1】

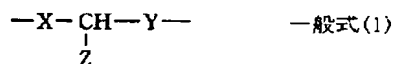


【0020】本発明で用いられるフッ素系ポリマー中に用いられるこれらのフルオロ脂肪族基含有ビニル単量体の量は、該フッ素系ポリマーの重量に基づいて3~70重量%であり、好ましくは7~60重量%の範囲である。

【0021】つぎに、本発明のフッ素系ポリマーの共重合成成分b. について詳しく述べる。電子吸引性基に隣接した炭素に結合した酸性水素原子を有する酸性基とは下記一般式(1)に示されるものである。

【0022】

【化2】

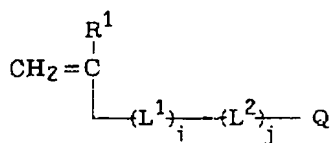


X、Yは同一であってもまた異なっているいても良く、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、アルコキシスルホニル基、シアノ基、スルホキシド基、アミド基、ヘテロ環基を表わす。もしくはXとYとが結合して窒素原子を含むヘテロ環もしくはカルボニル基を含む非金属原子からなる環を形成していても良い。Zは水素原子、ハロゲン原子、もしくは窒素、酸素、イオウ原子に結合した非金属原子からなる基を表わす。上記の酸性基を有するモノマーの好ましい構造は下記一般式(2)に示されるものである。

【0023】

【化3】

一般式(2)

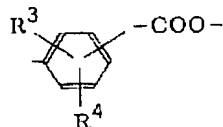


【0024】式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1~4のアルキル基または塩素原子を表わし、L<sup>1</sup>は—CON

(R<sup>2</sup>)—(R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~6の置換アルキル基を表わす)、—COO—、—NHCO—、—OCO—、

【0025】

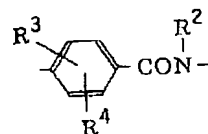
【化4】



【0026】(R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル、ハロゲン原子または置換もしくは無置換の、アルキル、アルコキシ、アシルオキシもしくはアリールオキシを表わす)、

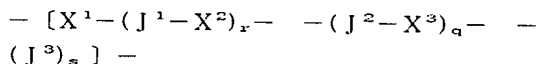
【0027】

10 【化5】



【0028】(R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は上記と同じ)を表わし、L<sup>2</sup>はL<sup>1</sup>とQを結ぶ連結基を表わし、iは0または1を表わしjは0または1を表わし、Qは炭素原子に結合した酸性水素残基を示す。L<sup>2</sup>で表わされる連結基

20 は、具体的には



で表わされる。J<sup>1</sup>、J<sup>2</sup>、J<sup>3</sup>は同じでも異なっているいてもよく、—CO—、—SO<sub>2</sub>—、—CON(R<sup>5</sup>)—(R<sup>5</sup>は水素原子、アルキル基(炭素数1~6)、置換アルキル基(炭素数1~6))、—SO<sub>2</sub>N(R<sup>5</sup>)—(R<sup>5</sup>は上記と同義)、—N(R<sup>5</sup>)—R<sup>6</sup>—(R<sup>5</sup>は上記と同義、R<sup>6</sup>は炭素数1~4のアルキレン基)、—N(R<sup>5</sup>)—R<sup>6</sup>—N(R<sup>7</sup>)—(R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は上記と同義、R<sup>7</sup>は水素原子、アルキル基(炭素数1~6)、置換アルキル基(炭素数1~6)を表わす。)、—O—、—S—、—N(R<sup>5</sup>)—CO—N(R<sup>7</sup>)—(R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>は上記と同義)、—N(R<sup>5</sup>)—SO<sub>2</sub>—N(R<sup>7</sup>)—(R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>は上記と同義)、—COO—、—OCO—、—N(R<sup>5</sup>)CO<sub>2</sub>—(R<sup>5</sup>は上記と同義)、—N(R<sup>5</sup>)CO—(R<sup>5</sup>は上記と同義)等を挙げることができる。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>は同じでも異なっているいてもよく、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、アラルキレン基、置換アラルキレン基を表わす。q、rおよびsは0または1を表わす。

40

【0029】X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>は互いに同じでも異なっているいてもよく、炭素数1~10個の無置換もしくは置換のアルキレン基、アラルキレン基、またはフェニレン基を表わし、アルキレン基は直鎖でも分岐でもよい。アルキレン基としては例えばメチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基としては例えばベンジリデン、置換もしくは無置換のフェニレン基としては例えばp-フェニレン、m-フェニレン、メチルフェニレンなどがあ

50

【化6】

$$\text{R}_{51}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\underset{\underset{\text{Z}_3}{|}}{\text{CH}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}_{52}$$
$$\text{R}_{53}-\text{NH}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\underset{\underset{\text{Z}_3}{|}}{\text{CH}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}_{52}$$
$$\begin{array}{c} \text{R}_{54}-\text{C}=\text{CH}-\text{Z} \\ \parallel \quad | \\ \text{N} \quad \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R}_{55} \end{array}$$

【0033】R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>またはR<sub>53</sub>が芳香族基（特にフェニル基）を表わす場合、芳香族基は置換されていてもよい。フェニル基等の芳香族基は炭素数3以下アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、脂肪族アミド基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基、アルキルウレイド基、アルキル置換サクシニイミド基等で置換されてもよく、この場合アルキル基は鎖中にフェニレンなど芳香族基が介在してもよい。フェニ

ル基はまたアリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールカルバモイル基、アリールアミド基、アリールスルファモイル基、アリールスルホンアミド基、アリールウレイド基等で置換されてもよく、これらの置換基のアリール基の部分はさらに炭素数の合計が 1~22 の一つ以上のアルキル基で置換されてもよい。R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>またはR<sub>53</sub>で表わされるフェニル基はさらに、炭素数 1~6 の低級アルキル基で置換されたものも含むアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基またはハロゲン原子で置換されてもよい。また R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>又はR<sub>53</sub>は、フェニル基が他の環を縮合した置換基、例えばナフチル基、キノリル基、イソキノリル基、クロマニル基、クマラニル基、テトラヒドロナフチル基等を表わしてもよい。これらの置換基はそれ自体さらに置換基を有してもよい。R<sub>51</sub>がアルコキシ基を表わす場合、そのアルキル部分は、炭素数 1 から 32、好ましくは 1~22 の直鎖乃至分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基若しくは環状アルケニル基を表わし、これらはハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基等で置換されていてもよい。

【0034】R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>またはR<sub>53</sub>が複素環基を表わす場合、複素環基はそれぞれ、環を形成する炭素原子の一つを介してアルファアシルアセトアミドにおけるアシル基のカルボニル基の炭素原子またはアミド基の窒素原子と結合する。このような複素環としてはチオフェン、フラン、ピラン、ピロール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリタジン、インドリジン、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアジン、チアジアジン、オキサジンなどがその例である。これらはさらに環上に置換基を有してもよい。一般式 (Cp-3) において R<sub>55</sub>は、炭素数 1 から 32、好ましくは 1 から 22 の直鎖ないし分岐鎖のアルキル基 (例えばメチル、イソプロピル、tert-ブチル、ヘキシル、ドデシル基等)、アルケニル基 (例えばアリル基等)、環状アルキル基 (例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等)、アラルキル基 (例えばベンジル、 $\beta$ -フェニルエチル基等)、環状アルケニル基 (例えばシクロペンテニル、シクロヘキセニル基等) を表わし、これらはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、チオウレタン基、スルホンアミド基、複素環基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基等で置換されていて

もよい。

【0035】更に R<sub>55</sub>は、アリール基 (例えばフェニル基、 $\alpha$ -乃至は $\beta$ -ナフチル基等) を表わしてもよい。アリール基は 1 個以上の置換基を有してもよく、置換基として例えばアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、環状アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホンアミド基、複素環基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシル基等を有してもよい。更に R<sub>55</sub>は、複素環基 (例えばヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子を含む 5 員または 6 員環の複素環、縮合複素環基で、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ナフトオキサゾリル基等)、前記のアリール基について列挙した置換基によって置換された、複素環基、脂肪族または芳香族アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルチオカルバモイル基またはアリールチオカルバモイル基をあらわしてもよい。

【0036】式中 R<sub>54</sub>は水素原子、1 から 32、好ましくは 1 から 22 の直鎖ないしは分岐鎖のアルキル、アルケニル、環状アルキル、アラルキル、環状アルケニル基 (これらの基は前記 R<sub>55</sub>について列挙した置換基を有してもよい)、アリール基および複素環基 (これらは前記 R<sub>55</sub>について列挙した置換基を有してもよい)、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基 (例えばフェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基等)、アラルキルオキシカルボニル基 (例えばベンジルオキシカルボニル基等)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、ヘプタデシルオキシ基等)、アリールオキシ基 (例えばフェノキシ基、トリルオキシ基等)、アルキルチオ基 (例えばエチルチオ、ドデシルチオ基等)、アリールチオ基 (例えばフェニルチオ基、 $\alpha$ -ナフチルチオ基等)、カルボキシル基、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、3-[(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセタミド]ベンズアミド基等)、ジアシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基 (例えばN-メチルプロピオンアミド基等)、N-アリールアシルアミノ基 (例えばN-フェニルアセトアミド基など)、ウレイド基 (例えばウレイド基、N-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基等)、ウレタン基、チオウレタン

基、アリールアミノ基（例えばフェニルアミノ基、N-メチルアニリン基、ジフェニルアミノ基、N-アセチルアニリン基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリン基等）、アルキルアミノ基（例えばn-ブチルアミノ基、メチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等）、シクロアミノ基（例えばピペリジノ基、ピロリジノ基等）、複素環アミノ基（例えば4-ピリジルアミノ基、2-ベンゾオキサゾリルアミノ基等）、アルキルカルボニル基（例えばメチルカルボニル基等）、アリールカルボニル基（例えばフェニルカルボニル基等）、スルホンアミド基（例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等）、カルバモイル基（例えばエチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、N-メチルフェニルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基など）、スルファモイル基（例えばN-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基等）、シアノ基、ヒドロキシ基、およびスルホ基のいずれかを表わす。

【0037】上記の炭素原子に結合した酸性水素原子のうち、一般式(Cp-1)において、R<sub>51</sub>がt-ブチル基または置換もしくは無置換のアリール基、R<sub>52</sub>が置換もしくは無置換のアリール基を表わす場合、および一般式(Cp-2)において、R<sub>52</sub>およびR<sub>53</sub>が置換もしくは無置換のアリール基を表わす場合が好ましい。また、一般式(Cp-3)におけるR<sub>54</sub>がアシルアミノ基、ウレイド基およびアリールアミノ基、R<sub>55</sub>が置換アリール基を表わす場合が好ましい。

【0038】Z<sub>2</sub>およびZ<sub>3</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子で活性部位に結合している離脱基を表わし、Z<sub>2</sub>およびZ<sub>3</sub>が酸素原子、窒素原子またはイオウ原子で活性部位に結合している場合には、これらの原子は、アルキル基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基又は複素環基と結合しており、さらに窒素原子の場合には、その窒素原子を含み5員又は6員環を形成して離脱基となりうる基をも意味する（例えばイミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基など）。

【0039】上記のアルキル基、アリール基、複素環基は、置換基を有していてもよく、具体的には、アルキル基（例えばメチル基、エチル基など）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基など）、アリールオキシ基（例えばフェニルオキシ基など）、アルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル基など）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基）、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基など）、ジアルキルカルバモイル基（例えばジメチルカルバモイル基）、アリール

カルバモイル基（例えばフェニルカルバモイル基）、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基）、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基）、アルキルスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド基）、アリールスルホンアミド基（例えばフェニルスルホンアミド基）、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基（例えばエチルスルファモイル基）、ジアルキルスルファモイル基（例えばジメチルスルファモイル基）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基）、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素など）が挙げられ、この置換基が2個以上あるときは同じでも異ってもよい。特に好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基が挙げられる。

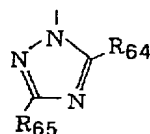
【0040】Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>の好ましい基としては、水素原子、ハロゲン原子、窒素原子もしくはイオウ原子で活性部位に結合する基が挙げられる。Z<sub>3</sub>は下記一般式(R-1)、(R-2)、(R-3)、又は(R-4)で表わされるものである。



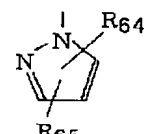
R<sub>63</sub>は置換してもよいアリール基又は複素環基を表わす。

【0041】

【化7】



(R-2)

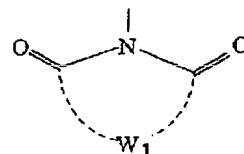


(R-3)

【0042】R<sub>64</sub>、R<sub>65</sub>は、各々水素原子、ハロゲン原子、カルボン酸エステル基、アミノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、カルボン酸基、スルホン酸基、無置換もしくは置換フェニル基または複素環を表わし、これらの基は同じでも異なってもよい。

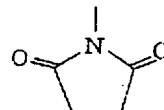
【0043】

【化8】



(R-4)

W<sub>1</sub>は式中の



【0044】と共に4員環、5員環もしくは6員環を形

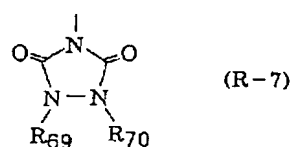
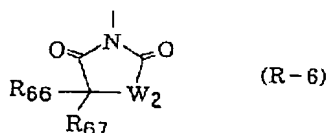
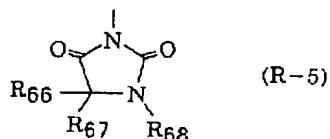


13

成するのに要する非金属原子を表わす。一般式 (R-4) のなかで好ましいものとして (R-5) ~ (R-7) が挙げられる。

【0045】

【化9】



【0046】式中、R<sub>66</sub>、R<sub>67</sub>は各々水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはヒドロキシル基を、R<sub>68</sub>、R<sub>69</sub>およびR<sub>70</sub>は各々水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアシル基を、W<sub>2</sub>は酸素またはイオウ原子を表わす。

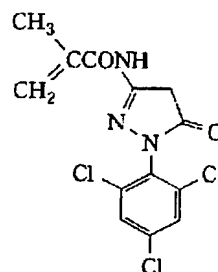
【0047】上記モノマーの例としては特開平2-44345号公報中に記載されているものから選ぶことができる。代表的なモノマーを以下に例示するがこれに限定されるものではない。

【0048】

【化10】

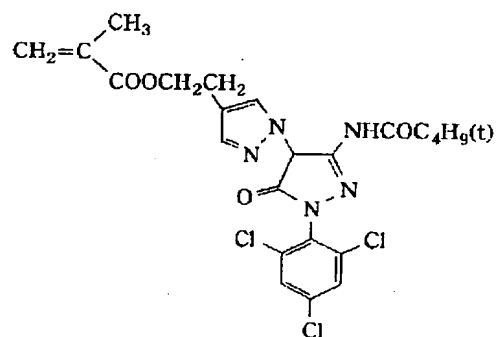
14

M-1

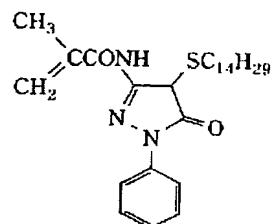


10

M-2



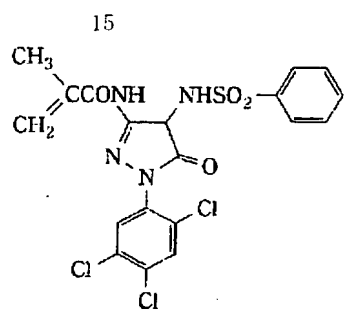
M-3



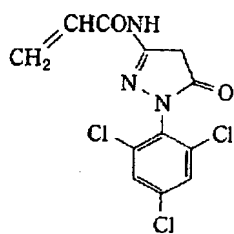
30 【0049】

【化11】

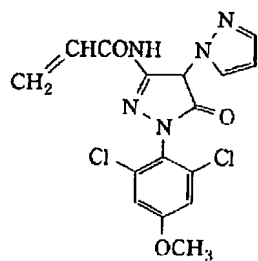
M-4



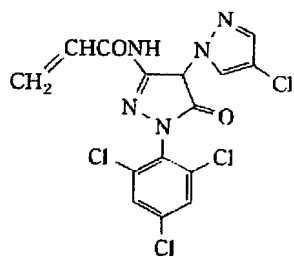
M-5



M-6



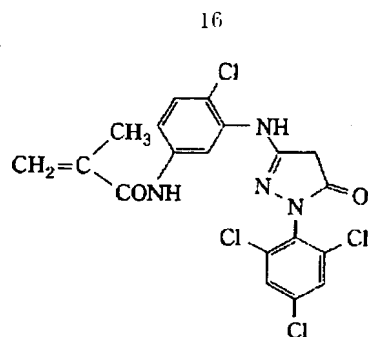
M-7



【0050】

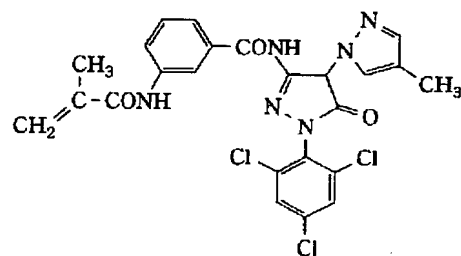
【化12】

M-8



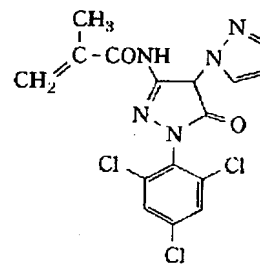
10

M-9



20

M-10

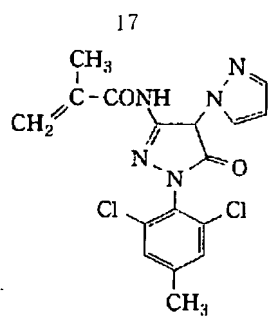


30

【0051】

【化13】

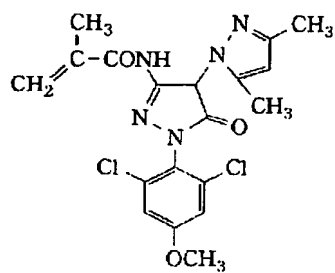
M-11



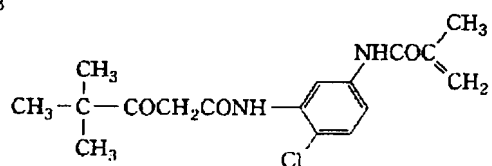
【0052】

【化14】

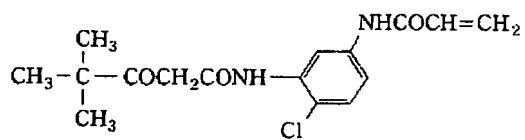
M-12



M-13



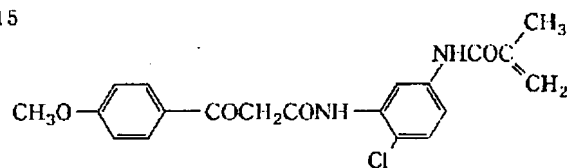
M-14



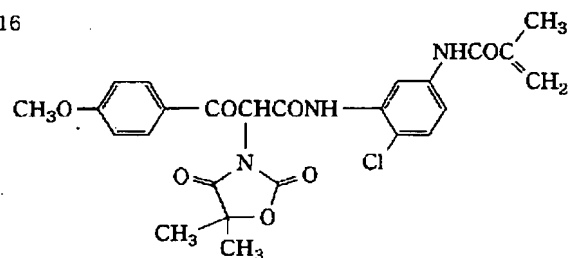
19

20

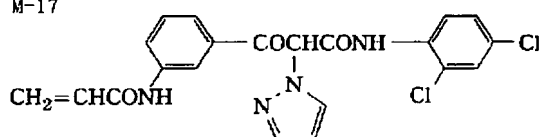
M-15



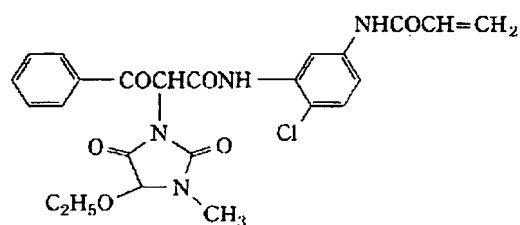
M-16



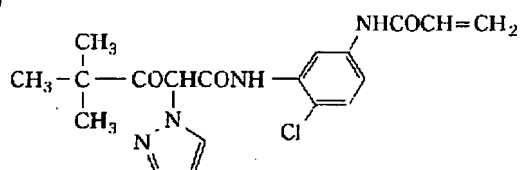
M-17



M-18



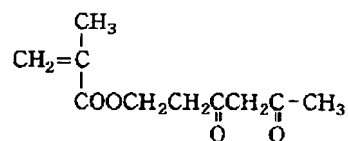
M-19



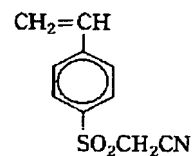
【0053】その他、下に示すモノマーも有効に用いることができる。

【化15】

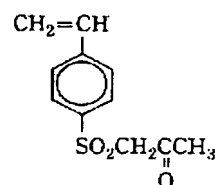
M-20



M-21



M-22



40

用いられるこれらの電子吸引力基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を側鎖に有する単量体の量は、該フッ素系ポリマーの重量に基づいて 5～80 重量%であり、好ましくは 20～50 重量%の範囲である。

【0055】本発明のフッ素系ポリマーは公知慣用の方法で製造することができる。例えばフルオロ脂肪族基を有する(メタ)アクリレート(成分a.)および電子吸引力基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基を有する(メタ)アクリレート(成分b.)を、有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、熱重合させることにより製造できる。もしくは、場合によりその他の付加重合性不飽和化合物とを、添加して上記と同じ方法にて製造することができる。

【0056】本発明の目的を達成するためには、本発明によるフッ素系ポリマーが成分a. およびb. から成ることが必須であるが、より好ましくはその他の付加重合不飽和化合物として脂肪族基もしくは芳香族基を有する(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミドを含有することができる。このような脂肪族基もしくは芳香族基を有する(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミドの好ましいものとしては、4個以上の炭素原子を有する脂肪族基、もしくは芳香族基を有する(メタ)アクリレートまたは(メタ)アクリルアミドである。

【0057】4個以上の炭素原子を有する脂肪族基とは1価、2価の脂肪族基を含む。また4個以上の炭素原子を有する脂肪族基としては、直鎖、分岐鎖、または環式のものを含む。これらの脂肪族基が本発明の目的においてより有効に効果を発揮するためには、6-30、好ましくは8-25の炭素原子を有していることが好ましい。具体的には、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基などを挙げることができる。また芳香族基としては、炭素原子6-30、好ましくは6-20の炭素原子を有するものが好ましい。また芳香族基は1個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換されたものが好ましい。置換基として用いる1個以上の炭素原子を有する脂肪族基としては1-20、よりこのましくは4-18の炭素原子を有する、たとえばn-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシルなどの直鎖、分岐鎖、または環式の脂肪族基が望ましい。

【0058】また、これらの脂肪族基、および芳香族基はその他の置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミノ、アルコキシカルボニル、シアノ、芳香族基などを挙げることができる。4個以上の炭素原子を有する脂肪族基および/または芳香族基を有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドもしくはメタアクリルアミドの

具体例としては下記のモノマーを挙げることができる。

【0059】例えばアクリル酸n-ブチル、アクリル酸iso-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸メチルベンジル、アクリル酸ジメチルベンジル、アクリル酸クロロベンジル、アクリル酸プロモベンジル、アクリル酸エチルベンジル、アクリル酸n-プロピルベンジル、アクリル酸iso-プロピルベンジル、アクリル酸n-ブチルベンジル、アクリル酸iso-ブチルベンジル、アクリル酸tert-ブチルベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸トリル、アクリル酸キシリル、アクリル酸クロロフェニル、アクリル酸プロモフェニル、アクリル酸エチルフェニル、アクリル酸n-プロピルフェニル、アクリル酸iso-プロピルフェニル、アクリル酸n-ブチルフェニル、アクリル酸iso-ブチルフェニル、アクリル酸tert-ブチルフェニルである。好ましくはアクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸tert-ブチルベンジル、アクリル酸tert-ブチルフェニルである。

【0060】更にメタクリル酸エステル類をあげることができる。例えばメタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸iso-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチルベンジル、メタクリル酸ジメチルベンジル、メタクリル酸クロロベンジル、メタクリル酸プロモベンジル、メタクリル酸エチルベンジル、メタクリル酸n-プロピルベンジル、メタクリル酸iso-プロピルベンジル、メタクリル酸n-ブチルベンジル、メタクリル酸iso-ブチルベンジル、メタクリル酸tert-ブチルベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸トリル、メタクリル酸キシリル、メタクリル酸クロロフェニル、メタクリル酸プロモフェニル、メタクリル酸エチルフェニル、メタクリル酸n-プロピルフェニル、メタクリル酸iso-プロピルフェニル、メタクリル酸n-ブチルフェニル、メタクリル酸iso-ブチルフェニル、メタクリル酸tert-ブチルフェニルである。好ましくはメタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ブチルベンジル、メタクリル酸tert-ブチルフェニルである。

【0061】さらにつぎのようなアクリルアミド類、メタアクリルアミド類を例として挙げることができる。N-ノニルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、

N-ラウリルアクリルアミド、N-ステアリルアクリルアミド、N-ノニルメタアクリルアミド、N-デシルメタアクリルアミド、N-ラウリルメタアクリルアミド、N-ステアリルメタアクリルアミドなど。本発明におけるフッ素系ポリマー中に用いられるこれら4個以上の炭素原子を有する脂肪族基もしくは芳香族基に結合したビニル単量体の量は、該フッ素系ポリマーの重量に基づいて5~70重量%であり、好ましくは10~50重量%の範囲である。

【0062】また本発明のフッ素系ポリマーがアクリル樹脂、メタアクリル樹脂以外の形態で使用される場合に於いても、成分a.、b.の他に、疎水性成分c.として脂肪族基または芳香族基を有する成分を重合させる方が平版印刷版のインキ受容性(着肉性)を高める上で望ましい。とくにポリウレタン樹脂の形態で使用するときには、10個以上の直鎖、分岐鎖脂肪族基もしくはアルキレン基、および4個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基から選ばれる少なくとも1つを有する重合体成分であることが望ましい。

【0063】また場合により用いられるその他の付加重合不飽和化合物としては、Polymer Handbook 2nd ed., J. Brandrup, Wiley Interscience (1975) Chapter 2 Page 1~483記載のものを用いることができる。これらの例としてはたとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、などの(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)-メタアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、酢酸アリル、カプロン酸アリ

ル、ステアリン酸アリル、アリルオキシエタノール等のアリル化合物；

【0064】エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、トリルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、安息香酸ビニル、クロル安息香酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレン等のスチレン類；

【0065】メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類；その他、クロトン酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、アクリロニトリル等が挙げられる。またこれらのモノマーの他、特開昭62-226143号、特開平3-172849号公報記載のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートを用いることができる。

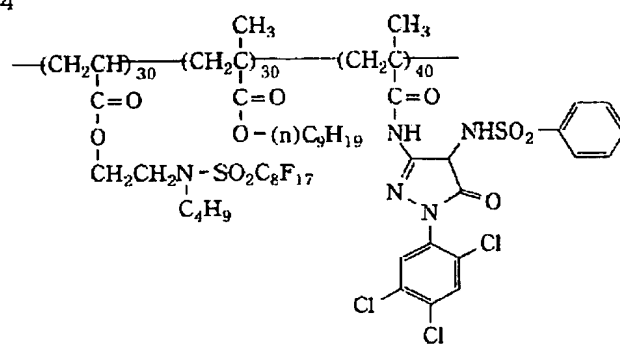
【0066】以下、本発明による含フッ素ポリマーの具体的な構造の例を示す。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。

【0067】

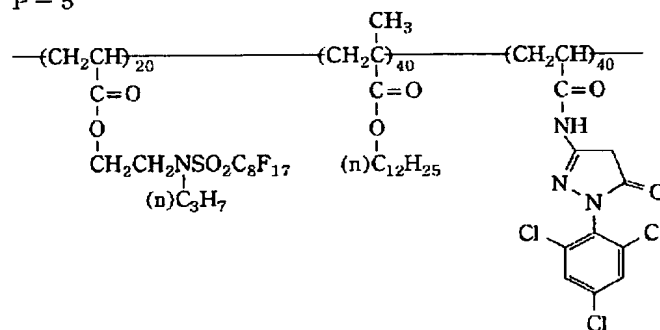
【化16】



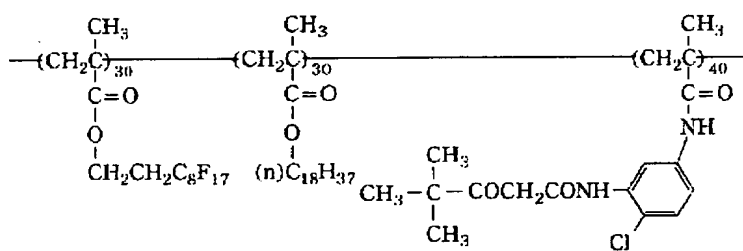
P-4



P-5



P-6



【0069】

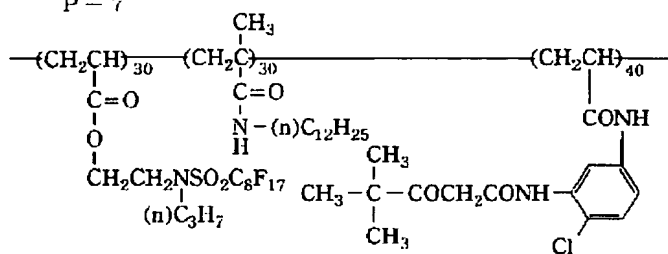
【化18】



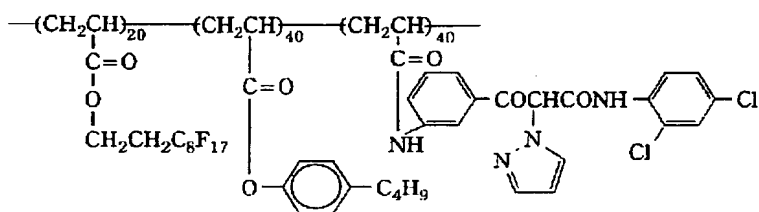
29

30

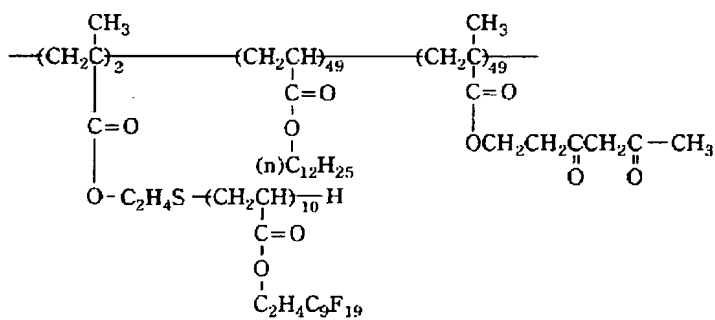
P-7



P-8



P-9

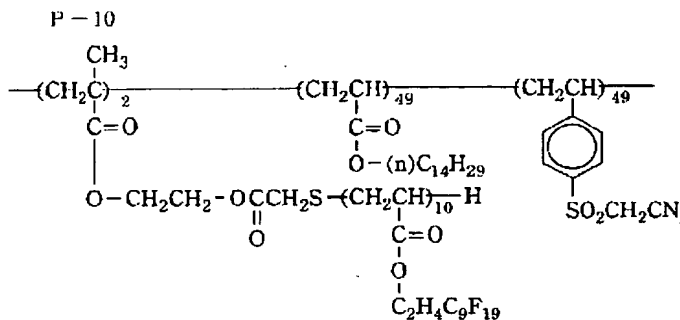


【0070】

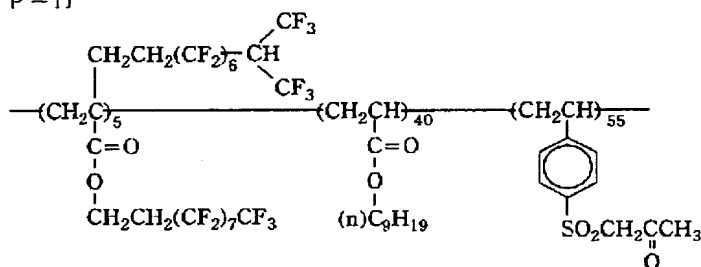
30 【化19】

31

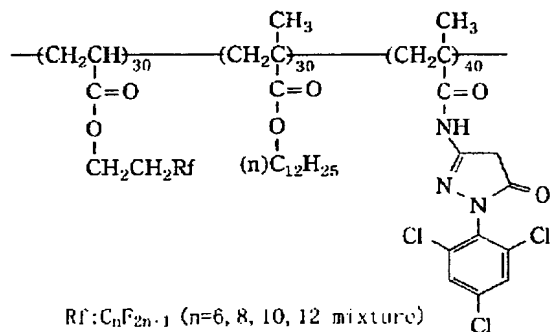
32



P-11



P-12



【0071】本発明で用いるフッ素系ポリマーの分子量の範囲は、平均分子量として3,000~200,000のものであり、より好ましくは6,000~100,000のものである。本発明の感光性樹脂組成物におけるフッ素系ポリマーの添加量の範囲は、溶媒を除く全組成分に対して0.001~10重量%が好ましく、0.01~5重量%がより好ましい。

【0072】次に本発明による感光性樹脂組成物を調製するに際して必要となる他の成分について説明する。ポジ型感光性樹脂組成物としては、露光の前後で現像液に対する溶解性または膨潤性が変化するものならば使用できるが、その中に含まれる好ましいものとしては、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物が挙げられる。例えば、アルカリ可溶性樹脂と $\alpha$ -キノンジアジド化合物とを含有するポジ型感光性樹脂組成物の場合、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物は、少なくとも1つの $\alpha$ -キノンジアジド基を有する化合物で、活性光線によりアルカリ水溶液に対する溶解性を増すものが好ましい。

【0073】この様なものとしては、種々の構造のものが知られており、例えば、J. KOSAR 著「Light-Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc. 1965年発行) P. 33

30 6~P. 352に詳細に記載されている。ポジ型感光性樹脂組成物の感光性化合物としては、特に種々のヒドロキシル化合物と $\alpha$ -ベンゾキノンジアジドあるいは $\alpha$ -ナフトキノンジアジドのスルホン酸エステルが好適である。

【0074】上記のような $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、例えば、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロライドとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；米国特許第3,635,709号明細書に記載されている1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル；特公昭63-13,528号公報に記載されている1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロライドとレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭62-44,257号公報に記載されている1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロライドとレゾルシン-ピロガロール・アセトン共縮合樹脂とのエステル；特公昭56-45,127号公報に記載されている末端にヒドロキシル基を有するポリエステルに1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロライドをエステル化させ

たもの：特公昭50-24、641号公報に記載されているN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの：特公昭54-29、922号公報に記載されている1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭52-36、043号公報に記載されているp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとポリヒドロキシベンゾフェノンとのエステルがある。

【0075】その他、本発明に使用できる公知のo-キノンジアジド化合物としては、特開昭63-80、254号、特開昭58-5、737号、特開昭57-111、530号、特開昭57-111、531号、特開昭57-114、138号、特開昭57-142、635号、特開昭51-36、129号、特公昭62-3、411号、特公昭62-51、459号、特公昭51-483号などの各明細書中に記載されているものなどを上げることができる。前記のo-キノンジアジド化合物の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、通常5~60重量%で、より好ましくは10~40重量%である。

【0076】o-キノンジアジド以外の感光性化合物としてはアルカリ可溶性基を酸分解基で保護した化合物と光酸発生剤との組み合わせからなる化学増幅系の感光物を用いることができる。化学増幅系で用いられる光酸発生剤としては、公知のものを用いることができる。

【0077】たとえばS. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J.

V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、米国特許3,902,114号、欧州特許第233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、

【0078】J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(1), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amitt et al, *Tetrahedron Lett.*, (24), 2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

【0079】M. TUNOOK et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第4,618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン

酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性樹脂組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。これらの光酸発生剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して通常0.1～30重量%より好ましくは1～10重量%である。

【0080】またアルカリ可溶性基を酸分解基で保護した化合物としては $-C-O-C-$ または $-C-O-Si-$ 結合を有する化合物であり以下の例を挙げることができる。

a) 少なくとも1つのオルトカルボン酸エステルおよびカルボン酸アミドアセタール群から選ばれるものを含み、その化合物が重合性を有することができ、上記の群が主鎖中の架橋要素として、または側方置換基として生じ得る様な化合物、

b) 主鎖中に反復アセタールおよびケタール群から選ばれるものを含むオリゴマー性または重合体化合物、

c) 少なくとも一種のエノールエステルまたはN-アシルアミノカーボネート群を含む化合物、

d)  $\beta$ -ケトエステルまたは $\beta$ -ケトアミドの環状アセタールまたはケタール、

【0081】e) シリルエーテル群を含む化合物、

f) シリルエノールエーテル群を含む化合物、

g) アルデヒドまたはケトン成分が、現像剤に対して、0.1～100g/リットルの溶解性を有するモノアセタールまたはモノケタール、

h) 第三級アルコール系のエーテル、および

i) 第三級アリル位またはベンジル位アルコールのカルボン酸エステルおよび炭酸エステル。

【0082】光照射感応性混合物の成分として、酸により開裂し得る種類(a)の化合物は、ドイツ特許公開第2,610,842号および同第2,928,636号に記載されている。種類(b)の化合物を含む混合物は、ドイツ特許第2,306,248号および同第2,718,254号に記載されている。種類(c)の化合物は、ヨーロッパ特許公開第0,006,626号および同第0,006,627号に記載されている。種類

(d)の化合物は、ヨーロッパ特許公開第0,202,196号に記載されており、種類(e)として使用する化合物は、ドイツ特許公開第3,544,165号および同第3,601,264号に記載されている。種類

(f)の化合物は、ドイツ特許公開第3,730,785号および同第3,730,783号に記載されており、種類(g)の化合物は、ドイツ特許公開第3,730,783号に記載されている。種類(h)の化合物は、例えば米国特許第4,603,101号に記載され

ており、種類(i)の化合物は、例えば米国特許第4,491,628号およびJ. M. Frechetらの論文(J. Imaging Sci. 30, 59-64(1986))にも記載されている。これらの酸分解性基で保護された化合物の含有量は感光性樹脂組成物の全固形分に対して通常1～60重量%、より好ましくは5～40重量%である。

【0083】水不溶でアルカリ性水溶液に可溶の合成樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂という）としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドの共重合体、ヒドロキノンモノメタクリレート共重合体の他、特開平7-28244号公報記載のスルホニルイミド系ポリマー、特開平7-36184号公報記載のカルボキシル基含有ポリマーなどが挙げられる。その他特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物も用いることができる。これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500～20,000で数平均分子量が200～60,000のものが好ましい。かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上を組合せて使用してもよく、全組成物の80重量%以下の添加量で用いられる。

【0084】更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、 $\alpha$ -ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、 $\alpha$ -クチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。かかるアルカリ可溶性樹脂は、通常、組成物全重量の90重量%以下の添加量で用いられる。

【0085】感光性樹脂組成物中には、更に必要に応じて、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、その他のフィラーなどを加えることができる。

【0086】本発明における感光性樹脂組成物中には、感度を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することが好ましい。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フエニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリッ ト酸等がある。フェノール類としては、ビスフェノール

A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0087】有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類、リン酸エステル類、カルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1, 4-シクロヘキセン-2, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類の感光性樹脂組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~5重量%である。

【0088】露光後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と、酸と塩を形成して色調を変える有機染料との組み合わせを挙げることができる。

【0089】露光によって酸を放出する感光性化合物としては、例えば、特開昭50-36, 209号公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン；特開昭53-36223号公報に記載されているトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-s-トリアジン；特開昭55-62444号公報に記載されている種々のo-ナフトキノンジアジド化合物；特開昭55-77742号公報に記載されている2-トリハロメチル-5-アリール-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩などを挙げることができる。これらの化合物は、単独または混合して使用することができ、その添加量は、組成物全重量に対し、0.3~15重量%の範囲が好ましい。

【0090】本発明における、感光性樹脂組成物中には、光分解して酸性物質を発生する化合物の光分解生成物と相互作用することによってその色調を変える有機染料が少なくとも一種類以上用いられる。このような有機染料としては、ジフェニルメタン系、トリアリールメタン系、チアジン系、オキサジン系、フェナジン系、キサテン系、アントラキノン系、イミノナフトキノ系、アゾメチン系の色素を用いることができる。具体的には次のようなものである。

【0091】ブリリアントグリーン、エオシン、エチル

バイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレイン、1, 3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2, 7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾプルブリン4B、 $\alpha$ -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、オイルブルー#603 [オリエント化学工業(株)製]、オイルピンク#312 [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッド5B [オリエント化学工業(株)製]、オイルスカーレット#308 [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドOG [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドRR [オリエント化学工業(株)製]、オイルグリーン#502 [オリエント化学工業(株)製]、スピロンレッドBEHスペシャル [保土谷化学工業(株)製]、ビクトリアピュアブルーBOH [保土谷化学工業(株)製]、

【0092】パテントピュアブルー [住友三化学工業(株)製]、スーダンプブルーII [BASF社製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ファーストアッシュバイオレットR、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロオキシエチル-アミノ-フェニルイミノナフトキノ、p-メトキシベンゾイル-p'-ジエチルアミノ-o'-メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラズロン、1- $\beta$ -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラズロン等。

【0093】特に好ましい有機染料は、トリアリールメタン系染料である。トリアリールメタン系染料では、特開昭62-2932471号公報、特願平4-112844号明細書に示されているような対アニオンとしてスルホン酸化合物を有するものが特に有用である。これらの染料は単独又は混合して使用することができ、添加量は感光性樹脂組成物の総重量に対して0.3~15重量%が好ましい。また必要に応じて他の染料、顔料と併用でき、その使用量は染料及び顔料の総重量に対して70重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。

【0094】次に本発明の感光性樹脂組成物において、ネガ型印刷版である光重合性印刷版の感光層として用いられる場合の感光性樹脂組成物について説明する。本発

明の感光性樹脂組成物が光重合性感光性樹脂組成物である場合の、その主な成分としては、前記フッ素系ポリマーの他、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物、光重合開始剤等であり、必要に応じ、熱重合禁止剤等の化合物が添加される。

【0095】付加重合可能な二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

【0096】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

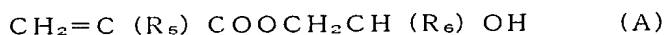
【0097】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオール\*

\*ールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0098】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0099】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

【0100】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式（A）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



（ただし、 $\text{R}_6$ および $\text{R}_6$ はHあるいは $\text{CH}_3$ を示す。）

【0101】また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52

ー30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さ

らに日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 300~308 ページ (1984 年) に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して 5~70 重量% (以下%と略称する。)、好ましくは 10~50 %である。

【0102】本発明で用いられる光重合性の感光性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、あるいは 2 種以上の光重合開始剤の併用系 (光重合開始系) を適宜選択して使用することができる。例えば 400 nm 付近の光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾインエーテル、ミヒラーズケトン、アントラキノン、チオキサントン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が広く使用されている。

【0103】また、400 nm 以上の可視光線、Ar レーザー、半導体レーザーの第 2 高調波、SHG-YAG レーザーを光源とする場合にも、種々の光重合開始系が提案されており、例えば、米国特許第 2,850,445 号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と光重合開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系 (特公昭 44-20189 号)、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系 (特公昭 45-37377 号)、ヘキサアリアルビイミダゾールと p-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系 (特公昭 47-2528 号、特開昭 54-155292 号)、環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物と染料の系 (特開昭 48-84183 号)、環状トリアジンとメロシアン色素の系 (特開昭 54-151024 号)、3-ケトクマリンと活性剤の系 (特開昭 52-112681 号、特開昭 58-15503 号)、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオール系の系 (特開昭 59-140203 号)、有機過氧化物と色素の系 (特開昭 59-1504 号、特開昭 59-140203 号、特開昭 59-189340 号、特開昭 62-174203 号、特公昭 62-1641 号、米国特許第 4766055 号)、染料と活性ハロゲン化合物の系 (特開昭 63-258903 号、特開平 2-63054 号など)、

【0104】染料とボレート化合物の系 (特開昭 62-143044 号、特開昭 62-150242 号、特開昭 64-13140 号、特開昭 64-13141 号、特開昭 64-13142 号、特開昭 64-13143 号、特開昭 64-13144 号、特開昭 64-17048 号、特開平 1-229003 号、特開平 1-298348 号、特開平 1-138204 号など)、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系 (特開平 2-179643 号、特開平 2-244050 号)、チタノセンと 3-ケトクマリン色素の系 (特開昭 63-221110 号)、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基ある

いはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系 (特開平 4-221958 号、特開平 4-219756 号)、チタノセンと特定のメロシアン色素の系 (特開平 6-295061 号)、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系 (特開平 8-334897 号) 等を挙げることができる。これらの光重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和化合物 100 重量部に対し、0.05~100 重量部、好ましくは 0.1~70 重量部、更に好ましくは 0.2~50 重量部の範囲で用いることができる。

【0105】また、本発明の光重合性の感光性樹脂組成物においては、以上の基本成分の他に感光性樹脂組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはハロイドキノ、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノ、4,4'-チオビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等があげられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約 0.01%~約 5% が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約 0.5%~約 10% が好ましい。

【0106】本発明の感光性樹脂組成物として光重合性のものを用いて感光層とした平版印刷版は、その光重合性感光層の上に、酸素による重合阻害を防止する目的で、酸素遮断性保護層を設けることができる。酸素遮断性保護層に含まれる水溶性ビニル重合体としては、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71~100%加水分解され、重合度が 300~2400 の範囲のものが挙げられる。

【0107】具体的には株式会社クラレ製 PVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA-124H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8 等があげられる。上記の共重合体としては、88~100%加水分解

されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタール並びにそれらの共重合体が挙げられる。その他有用な重合体としてはポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴムが挙げられ、これらは単独または、併用して用いても良い。

【0108】本発明の酸素遮断性保護層を塗布する際用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合しても良い。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1~20重量%が適当である。本発明の酸素遮断性保護層にはさらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えても良い。水溶性の可塑剤としてはたとえばプロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加しても良い。酸素遮断性保護層の被覆量は乾燥後の重量で約0.1/m<sup>2</sup>~約15/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは1.0/m<sup>2</sup>~約5.0/m<sup>2</sup>である。

【0109】本発明は上記のキノンジアジド、もしくは酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性基を有する化合物を用いたポジ型PS版、光重合系を用いたネガ型PS版のほかに次のタイプの平版印刷版材料にも同様に用いることができる。

- (1) ジアゾ樹脂を用いたネガ型平版印刷版材料。
- (2) 光架橋型樹脂を用いたネガ型平版印刷版材料。
- (3) アルカリ可溶バインダー、酸発生剤、酸(熱)架橋性化合物を含むネガ型のレーザー直描型平版印刷材料。
- (4) アルカリ可溶バインダー、熱分解性でありかつ分解しない状態では該アルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質をさらに含むポジ型のレーザー直描型平版印刷材料。

【0110】以下順次各例に使用する材料を詳しく説明する。

(1) に使用するジアゾ樹脂としては、例えばジアゾリアールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶剤可溶性のものが好ましい。特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4,4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩または無機酸塩である。

【0111】この際の有機酸としては、例えばメタンス

ルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。更に、特開昭54-30121号公報に記載の主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；特開昭61-273538号公報に記載の無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用しうる。

【0112】これらのジアゾ樹脂の使用量は、組成物の固形分に対して0~40重量%の範囲が好ましく、また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。またネガ型感光性樹脂組成物を調製する際には、通常有機高分子結合剤を併用する。このような有機高分子結合剤としては、例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、ノボラック樹脂等が挙げられる。更に、性能向上のために、公知の添加剤、例えば、熱重合防止剤、染料、顔料、可塑剤、安定性向上剤などを加えることができる。

【0113】好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイグリーン、ビクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料などが挙げられる。市販品としては、例えば、「ビクトリアピュアブルーBOH」(保土谷化学工業(株)社製)、「オイルブルー#603」

(オリエント化学工業(株)社製)等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

【0114】可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-クロロエチル)、クエン酸トリブチル等が挙げられる。更に公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸なども併用することができる。これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、一般に、感光性樹脂組成物の固形分の0~30重量%の範囲が好ましい。

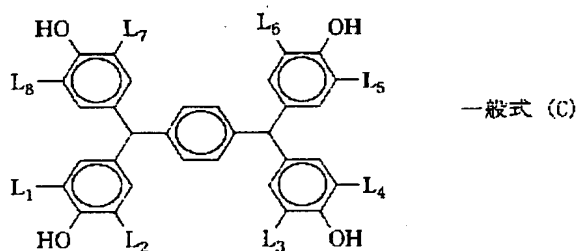
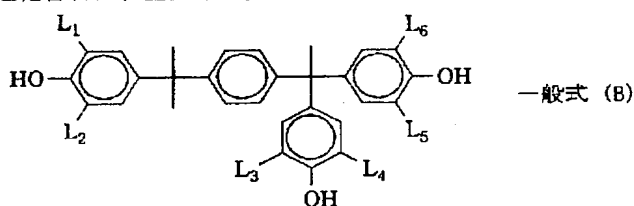
【0115】(2) に使用する光架橋型樹脂としては、水性アルカリ現像液に対して親和性を持つ光架橋型樹脂が好ましく、例えば、特公昭54-15711号公報に記



載の桂皮酸基とカルボキシル基を有する共重合体；特開昭60-165646号公報に記載のフェニレンジアクリル酸残基とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂；特開昭60-203630号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とフェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂；特公昭57-42858号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とナトリウムイミノジスルホニル基を有するポリエステル樹脂；特開昭59-208552号に記載の側鎖にアジド基とカルボキシル基を有する重合体、特開平7-295212号に記載の側鎖にマレイミド基を有する重合体等が使用できる。

【0116】(3)に使用するアルカリ可溶バインダー、酸発生剤は先に述べたキノンジアジド、または酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性基を有する化合物を用いたポジ型PS版で使用した材料と同じものを使用することができる。酸(熱)架橋性化合物とは、酸の存在下で架橋する化合物を指し、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基、若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物及び複素環化合物が挙げられるが、その中でも好ましい例として、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた化合物が挙げられる。前記の化合物のうち好ましいものとしては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドを前記のように塩基性条件下で縮合させた化合物、同様に、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られる化合物、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られる化合物、4,4'-ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られる化合物、その他、GB第2,082,339号にレゾール樹脂として開示された化合物等が挙げられる。

【0117】これらの酸架橋性化合物は、重量平均分子\*30



【0120】

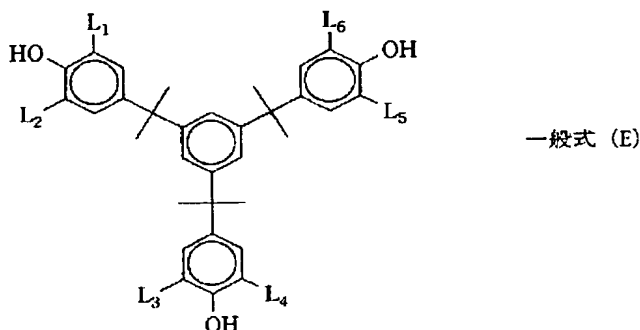
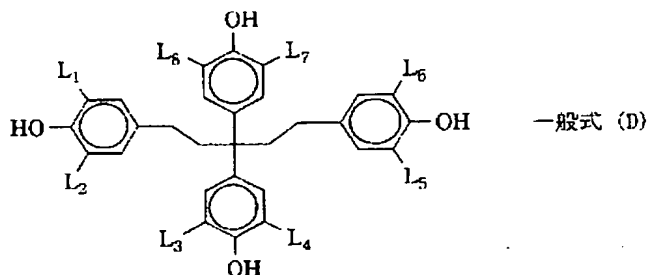
\*量が500~100,000で数平均分子量が200~50,000のものが好ましい。他の好ましい例としては、EP-A第0,212,482号に開示されているアルコキシメチル又はオキシラニルメチル基で置換された芳香族化合物、EP-A第0,133,216号、DE-A第3,634,671号、DE第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等がある。さらに他の好ましい例は、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル、N-アルコキシメチル又はN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体である。このなかでは、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0118】また、低分子量又はオリゴマーシラノールは、ケイ素含有架橋剤として使用できる。これらの例は、ジメチルー及びジフェニルーシランジオール、並びに既に予備縮合され且つこれらの単位を含有するオリゴマーであり、例えば、EP-A第0,377,155号に開示されたものを使用できる。アルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物及び複素環化合物のなかでは、ヒドロキシル基に隣接する位置にアルコキシメチル基を有し、且つそのアルコキシメチル基のアルコキシ基が炭素数18以下の化合物を好ましい例として挙げる事ができ、特に好ましい例として、下記一般式(B)~(E)の化合物を挙げる事ができる。

【0119】

【化20】

【化21】



【0121】式中 $L_1 \sim L_8$ は同じであっても異なってもよく、メトキシメチル、エトキシメチル等のように炭素数18以下のアルコキシ基で置換された、アルコキシメチル基を示す。これらは架橋効率がよく、耐刷性を向上させることができる点で好ましい。上記の熱により架橋する化合物は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。本発明に使用される酸架橋性化合物は、平版印刷版材料の全固形分中、5～80重量%、好ましくは10～75重量%、特に好ましくは20～70重量%の添加量で用いられる。酸架橋性化合物の添加量が5重量%未満であると得られる平版印刷版材料の感光層の耐久性が悪化し、また、80重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

【0122】(4) に使用するアルカリ可溶バインダーは先に述べたキノンジアジドを用いたポジ型PS版で使った材料と同じものを使用することができる。熱分解性でありかつ分解しない状態では該アルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質としては、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、アルカリ可溶性バインダーの溶解性を低下させることに優れており、好適に用いられる。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

【0123】本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報等に記載のジアゾニウム

20 塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478, Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p 31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、

40 【0124】J. V. Crivello et al., Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、米国特許第3,902,114号、欧州特許第233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al.,

Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0125】本発明においては、これらのうち特にジアゾニウム塩が好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては、特開平5-158230号公報に記載のものが挙げられる。好適なキノンジアジド化合物類としては、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物を挙げることができる。

【0126】本発明に用いられる $\alpha$ -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の $\alpha$ -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 $\alpha$ -キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性バインダーの溶解抑制能を失うことと、 $\alpha$ -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により、感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」

(John Wiley & Sons, Inc.) 第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた $\alpha$ -キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノーン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノーン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号等に記載されているベンゾキノーン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノーン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0127】さらにナフトキノーン(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノーン(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許関連の文献に報告があり知られている。例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,554,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,277,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号等の各文献(明細書)中に記載されているものを挙げることができる。

【0128】本発明で使用される $\alpha$ -キノンジアジド化

合物の添加量は、好ましくは平版印刷版材料の全固形分に対して1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。これらの化合物は単独で使用するができるが、数種の混合物として使用してもよい。 $\alpha$ -キノンジアジド化合物の添加量が1重量%未満であると画像の記録性が悪化し、一方、50重量%を超えると画像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

【0129】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ $\alpha$ -トールエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、およびパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸の如きアルキル芳香族スルホン酸が好適である。 $\alpha$ -キノンジアジド化合物以外の上記化合物の添加量は、好ましくは平版印刷版材料の全固形分に対して1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。

【0130】その他本発明の組成物中には、画像のインキ着肉性を向上させるための、疎水基を有する各種樹脂、例えばオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、*t*-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、*t*-ブチルフェノール-ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂、及びこれら変性ノボラック樹脂の $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等；塗膜の可撓性を改良するための可塑剤、例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、リン酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチル等、種々の目的に応じて各種添加剤を加えることができる。これらの添加量は組成物全重量に対して、0.01~30重量%の範囲が好ましい。

【0131】更にこれらの組成物中には、皮膜の耐摩耗性を更に向上させるための公知の樹脂を添加できる。これらの樹脂としては、例えばポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等があり、単独または混合して使用することができる。添加量は組成物全重量に対して、2~40重量%の範囲が好ましい。

【0132】また、本発明における感光性樹脂組成物中には、現像のラチチュードを広げるために、特開昭62-251740号公報や、特開平4-68355号公報

に記載されているような非イオン性界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン性界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどが挙げられ、両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、アモーゲンK(商品名、第一工業製薬(株)製、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型)、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、レボン15(商品名、三洋化成(株)製、アルキルイミダゾリン系)などが挙げられる。上記非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の感光性樹脂組成物中に占める割合は0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~5重量%である。

【0133】塗布面質の向上；本発明における感光性樹脂組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性樹脂組成物の0.001~1.0重量%であり、更に好ましくは0.005~0.5重量%である。

【0134】また本発明における感光性樹脂組成物中には黄色系染料、好ましくは417nmの吸光度が436nmの吸光度の70%以上ある黄色系染料を添加することができる。

【0135】本発明のフッ素系ポリマーを含んだ感光性樹脂組成物から平版印刷版用感光材料を得る場合には、まずそれが適当な支持体上に設けられる。本発明のフッ素系ポリマーを含んだ感光性樹脂組成物は、下記の有機溶剤の単独あるいは混合したものに溶解または分散され、支持体に塗布され乾燥される。有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、沸点40℃~200℃、特に60℃~160℃の範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。勿論、本発明の界面活性剤が溶解するものを選択するのが良い。

【0136】有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソプロピルアルコール、n-またはイソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン等の炭化水素類、エチルアセテート、n-またはイソプロピルアセテート、n-またはイソ

ブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、

【0137】エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合して好適に使用される。そして、塗布する組成物中の固形分の濃度は、2~50重量%とするのが適当である。

【0138】本発明の組成物の塗布方法としては、例えばロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられ、乾燥後の重量にして0.3~4.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るための露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い(高耐刷の)印刷版が得られる。

【0139】支持体上に塗布された感光性樹脂組成物の乾燥は、通常加熱された空気によって行われる。加熱は30℃~200℃特に、40℃~140℃の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中に一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。また、乾燥風は除湿することによって好結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し0.1m/秒~30m/秒、特に0.5m/秒~20m/秒の割合で供給するのが好適である。

【0140】マツト層；上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼きボケを防ぐため、マツト層を設けることが好ましい。具体的には、特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-

28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。

【0141】感光性平版印刷版等を使用される支持体は、寸度的に安定な板状物であり、これ迄印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えばケイ素、銅、マンガ、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくつかの鉄およびチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

【0142】支持体は、必要に応じて表面処理される。例えば感光性平版印刷版の場合には、支持体の表面に、親水化処理が施される。また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのちケイ酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫酸、ホウ酸等の無機酸、若しくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0143】また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性樹脂組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。アルミニウム板を

砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。前者のためには、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッチング剤を用いる方法が広く行われている。

【0144】砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸またはこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ra)が0.3~1.0 $\mu$ mとなるような範囲で施されることが好ましい。このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッチングされる。

【0145】エッチング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜を形成するから好ましくない。これ等のエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3グラムから40g/m<sup>2</sup>になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

【0146】エッチングは上記エッチング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が0.5~10g/m<sup>2</sup>の範囲となるように処理されることが好ましい。上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、

硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

【0147】陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一般には決定され得ないが一般的には電解液の濃度が1~80重量%、液温5~70℃、電流密度0.5~60アンペア/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間30秒~50分の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2,714,066号及び同第3,181,461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えばケイ酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコニウム酸カリウムおよび米国特許第4,153,461号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法がある。

【0148】有機下塗層：本発明の感光性平版印刷版には感光層を塗設する前に有機下塗層を設けることが非画像部の感光層残りを減らす上で好ましい。かかる有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

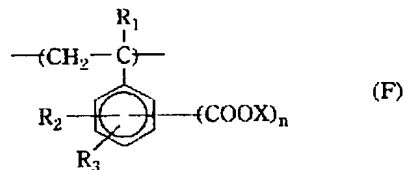
【0149】その他ポリ(p-ビニル安息香酸)など下記一般式(F)で示される構造単位を分子中に有する高分子化合物群の中から選ばれる少なくとも1種の化合物

を用いることができる。

【0150】

【化22】

一般式(F)



- 10 【0151】前記一般式(F)において、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表すが、好ましくは、水素原子、塩素原子、または炭素数1~4個のアルキル基を表す。特に好ましくは水素原子またはメチル基を表す。R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は各々独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基、-OR<sub>4</sub>、-COOR<sub>5</sub>、-CONHR<sub>6</sub>、-COR<sub>7</sub>もしくは-CNを表すか、またはR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>が結合して環を形成しても良い。ここでR<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>は各々アルキル基または芳香族基を表す。より好ましいR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は、各々独立して、水素原子、水酸基、塩素原子、炭素数1~4個のアルキル基、フェニル基、-OR<sub>4</sub>、-COOR<sub>5</sub>、-CONHR<sub>6</sub>、-COR<sub>7</sub>、-CNであり、ここでR<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>は炭素数1~4個のアルキル基またはフェニル基である。特に好ましいR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は、各々独立して、水素原子、水酸基、メチル基またはメトキシ基である。

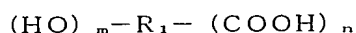
【0152】Xは水素原子、金属原子、NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>を表し、ここで、R<sub>8</sub>~R<sub>11</sub>は、各々独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基を表すか、またはR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>が結合して環を形成しても良い。より好ましいXは、水素原子、一価の金属原子、NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>であり、ここで、R<sub>8</sub>~R<sub>11</sub>は、各々独立して、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基またはフェニル基である。特に好ましいXは、水素原子、ナトリウム、カリウムまたはNR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>を表し、ここで、R<sub>8</sub>~R<sub>11</sub>は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基を表す。nは1~3の整数を表すが、好ましくは1または2を表し、より好ましくは1を表す。

40 【0153】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10重量%の濃度

の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。

【0154】これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1~12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。さらにこの溶液には、下記一般式(a)で示される化合物を添加することもできる。

一般式(a)



但し、 $R_1$ は置換基を有してもよい炭素数14以下のアリーレン基を表し、 $m$ 、 $n$ は独立して1から3の整数を表す。上記一般式(a)で示される化合物の具体的な例として、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、10-ヒドロキシ-9-アントラセンカルボン酸などが挙げられる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、1~100mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは2~70mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>より少ないと十分な耐刮性能が得られない。また、100mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。

【0155】バックコート；支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_3H_7)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ などのケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0156】上記のようにして作成された平版印刷版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrF

エキシマレーザー等が挙げられる。またレーザー直描型印刷版においては近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0157】本発明の感光性樹脂組成物を用いる平版印刷版の現像液として好ましいものは、(a)非還元糖から選ばれる少なくとも一種の糖類および(b)少なくとも一種の塩基を含有し、pHが9.0~13.5の範囲にある現像液である。以下この現像液について詳しく説明する。なお、本明細書中において、特にことわりのない限り、現像液とは現像開始液(狭義の現像液)と現像補充液とを意味する。

【0158】この現像液は、その主成分が、非還元糖から選ばれる少なくとも一つの化合物と、少なくとも一種の塩基からなり、液のpHが9.0~13.5の範囲であることが好ましい。かかる非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシットおよびアロズルシットなどが挙げられる。更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)が好適に用いられる。これらの中で特に好ましい非還元糖は糖アルコールとサッカロースであり、特にD-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

【0159】これらの非還元糖は、単独もしくは二種以上を組み合わせ使用でき、それらの現像液中に占める割合は0.1~30重量%が好ましく、更に好ましくは、1~20重量%である。この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。尚、還元糖を塩基と組み合わせて使用した場合、経時的に褐色に変色し、pHも徐々に下がり、よって現像性が低下するという問題点がある。

【0160】非還元糖に組み合わせる塩基としては従来より知られているアルカリ剤が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸

カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0161】これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。これらの中で好ましいのは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである、その理由は、非還元糖に対するこれらの量を調整することにより広いpH領域でpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。これらのアルカリ剤は現像液のpHを9.0~13.5の範囲になるように添加され、その添加量は所望のpH、非還元糖の種類と添加量によって決められるが、より好ましいpH範囲は10.0~13.2である。

【0162】現像液には更に、糖類以外の弱酸と強塩基からなるアルカリ性緩衝液が併用できる。かかる緩衝液として用いられる弱酸としては、解離定数(pKa)が10.0~13.2のものが好ましい。このような弱酸としては、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、例えば2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール-1 (PKa 12.74)、トリフルオロエタノール (同12.37)、トリクロエタノール (同12.24) などのアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド (同12.68)、ピリジン-4-アルデヒド (同12.05) などのアルデヒド類、サリチル酸 (同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 (同12.84)、カテコール (同12.6)、没食子酸 (同12.4)、スルホサリチル酸 (同11.7)、3, 4-ジヒドロキスルホン酸 (同12.2)、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸 (同11.94)、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン (同11.82)、ハイドロキノン (同11.56)、ピロガロール (同11.34)、*o*-クレゾール (同10.33)、レゾルシノール (同11.27)、*p*-クレゾール (同10.27)、*m*-クレゾール (同10.09) などのフェノール性水酸基を有する化合物、

【0163】2-ブタノンオキシム (同12.45)、アセトキシム (同12.42)、1, 2-シクロヘプタンジオンジオキシム (同12.3)、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム (同12.10)、ジメチルグリオキシム (同11.9)、エタンジアミドジオキシム

(同11.37)、アセトフェノンオキシム (同11.35) などのオキシム類、アデノシン (同12.56)、イノシン (同12.5)、グアニン (同12.3)、シトシン (同12.2)、ヒポキサンチン (同12.1)、キサンチン (同11.9) などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸 (同12.32)、1-アミノ-3, 3, 3-トリフルオロ安息香酸 (同12.29)、イソプロピリデンジホスホン酸 (同12.10)、1, 1-エチリデンジホスホン酸 (同11.54)、1, 1-エチリデンジホスホン酸1-ヒドロキシ (同11.52)、ベンズイミダゾール (同12.86)、チオベンズアミド (同12.8)、ピコリンチオアミド (同12.55)、バルビツル酸 (同12.5) などの弱酸が挙げられる。

【0164】これらの弱酸の中で好ましいのは、スルホサリチル酸、サリチル酸である。これらの弱酸に組み合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。上記の各種アルカリ剤は濃度および組み合わせによりpHを好ましい範囲内に調整して使用される。

【0165】現像液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的が必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

【0166】界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、しよ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、

【0167】脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキ



ルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分酸化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分酸化物類、

【0168】ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

【0169】更に好ましい界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型およびパーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせで使用することができ、現像液中に0.001~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の範囲で添加される。

【0170】現像液には、種々の現像安定化剤を用いることができる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキ

シドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質を挙げることができる。

【0171】更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0172】現像液には更に必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。有機溶剤の含有量は使用液の総重量に対して0.1~5重量%である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、従って、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0173】現像液には更に還元剤を加えることができる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型感光性平版印刷版を現像する際に有効である、好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ヒドロキノン、メトール、メトキシキノン、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなど

のフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5重量%の範囲で含有される。

【0174】現像液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、*o*-クロロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。

【0175】上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1重量%より低いと効果が十分でなく、また10重量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10重量%であり、より好ましくは0.5～4重量%である。

【0176】現像液には、更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ

酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシタエン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

【0177】このような硬水軟化剤はそのキレート化と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでる。現像液の残余の成分は水である。現像液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。

【0178】本発明の感光性樹脂組成物を用いる平版印刷版の現像液としてはまた、特開平6-282079号公報記載の現像液も使用できる。これは、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (Mはアルカリ金属を示す)のモル比が0.5～2.0の珪酸アルカリ金属塩と、水酸基を4以上有する糖アルコールに5モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物を含有する現像液である。糖アルコールは糖のアルデヒド基およびケトン基を還元してそれぞれ第一、第二アルコール基としたものに相当する多価アルコールである。糖アルコールの具体的な例としては、D, L-トレイト、エリトリット、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズルシット、アロズルシットなどであり、更に糖アルコールを縮合したジ、トリ、テトラ、ペンタおよびヘキサグリセリンなども挙げられる。上記水溶性エチレンオキシド付加化合物は上記糖アルコール1モルに対し5モル以上のエチレンオキシドを付加することにより得られる。さらにエチレンオキシド付加化合物には必要に応じてプロピレンオキシドを溶解性が許容できる範囲でブロック共重合させてもよい。これらのエチレンオキシド付加化合物は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの水溶性エチレンオキシド付加化合物の添加量は現像液(使用液)に対して0.001～5重量%が適しており、より好ましくは0.001～2重量%である。

【0179】この現像液にはさらに、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める

目的で必要に応じて、前述の種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

【0180】かかる組成の現像液で現像処理されたPS版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明のPS版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0181】近年、型版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、PS版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、PS版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みのPS版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像および後処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによってPS版を浸漬搬送させて現像処理する方法や、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃水を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。

【0182】このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼動時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0183】

【実施例】以下本発明を合成例および実施例に基づいて更に説明する。ただし本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 合成例 1

2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート 15.5 g、具体例モノマーM-1 13.9 g、ラウリルメタアクリレート 7.62 g およびテトラヒドロフラン 63.14 g を 300 ml の 3 口フラスコに取り窒素気流下撹拌しながら 65℃ に保った。2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を 1.44 g 加え撹拌を続けた。4 時間後 68℃ まで昇温し 1 時間保った。反応終了後、室温まで冷却し、反応液を 400 ml 中のメタノール中に注いだ。析出した固体をろ過し、乾燥した。収量 30 g、GPC によりこの固体は重量平均分子量 2.0 万の高分子化合物であった。

#### 【0184】合成例 2～5

合成例 1 と同様の方法にして第 1 表に示したポリマーを合成した。

#### 【0185】

#### 【表 1】

第 1 表

合成例	ポリマー名	重量平均分子量
1	P-1	20,000
2	P-2	22,000
3	P-3	18,000
4	P-7	25,000
5	P-12	30,000

#### 【0186】〔実施例 1～4、比較例 1〕

（下記実施例におけるパーセントは、他に指定のない限り、すべて重量%である。）

厚さ 0.24 mm の JIS A 1050 アルミニウム板を、平均粒径約 2.1  $\mu\text{m}$  のパミストンと水の懸濁液をアルミニウム表面に供給しながら、以下に示す回転ナイロンブラシにより、ブラシグレイニング処理した。第 1 ブラシは毛長 100 mm、毛径 0.95 mm、植毛密度 70 本/cm<sup>2</sup> であり、第 2 ブラシは毛長 80 mm、毛径 0.295 mm、植毛密度 670 本/cm<sup>2</sup> であった。ブラシロールの回転はいずれも 250 rpm であった。ブラシグレイニングに引き続きよく水洗した後、10% 水酸化ナトリウムに 60℃ で 25 秒間浸漬してエッチングし、さらに流水で水洗後 20% 硝酸で中和洗浄、水洗した。これらを、 $V_A = 12.7$  V の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて、1% 硝酸水溶液中で 160 クローン/dm<sup>2</sup> の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.79  $\mu\text{m}$  ( $R_a$  表示) であった。引き続いて、1% 水酸化ナトリウム水溶液に 40℃、30 秒間浸漬後、30% の硫酸水溶液中に浸漬し、60℃ で 40 秒間デスマット処理した後、20% 硫酸水溶液中、電流密度 2 A/dm<sup>2</sup> において 1.6 g/m<sup>2</sup> の酸化皮膜重量になるように直流で陽極酸化し、基板を調整した。

【0187】このように処理された基板の表面に下記組成の下塗り液 (A) を塗布し 80℃、30 秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は 10 mg/m<sup>2</sup> であった。

#### 下塗り液 (A)

$\beta$ -アラニン	0.10	g
メタノール	40	g
純水	60	g

このようにして基板 (I) を作製した。次にこの基板 (I) の上に、次の第 2 表に示す感光液をロッドコーティングで 12 ml/m<sup>2</sup> 塗設し、100℃ で 1 分間乾燥してポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は 1.15 g/m<sup>2</sup> であった。さらに真空密着時間を短縮させるため、特公昭 61-28986 号公報記載のようにしてマット層を形成させた。

#### 【0188】

#### 【表 2】

第 2 表 [感光液]

1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホンクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許第3,635,709号明細書の実施例1に 記載されているもの)	0.8	g
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂 (メタ、パラ比:6対4、重量平均分子量8000)	1.5	g
フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂 (重量平均分子量1.5万)	0.3	g
ポリ[N-(p-アミノスルホンフェニル)アクリルア ミド-コ-ノルマルブチルアクリレート-コ-ジエチレ ングリコールモノメチルエーテルメタクリレート] (各モノマーのモル比は順に40:40:20、重量平均 分子量40,000、数平均分子量20,000)	0.2	g
p-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂 (米国特許第4,123,279号明細書に記載されて いるもの)	0.02	g
ナフトキノンジアジド-1, 2-ジアジド-4-スルホン 酸クロライド	0.01	g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.02	g
安息香酸	0.02	g
ピロガロール	0.05	g
4-[p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)ア ミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)- s-トリアジン	0.07	g
ビクトリアビュアーブルーBOH〔保土谷化学(株)製〕の 対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸に変えた染料	0.045	g
F176PF	0.01	g
フッ素系ポリマー (第3表参照)	0.1	g
MEK/1-メチル-2-プロパノール = 15g/10g		

【0189】このようにして作成した感光性平版印刷版を以下の方法で評価した。感度は富士写真フィルム(株)製ステップウェッジ(各段の濃度差が0.15)を通して、1mの距離から3kWのメタルハライドランプにより1分間露光を行った後、富士写真フィルム(株)製PSプロセッサ900Vを用いて、30℃12秒間、SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>Oのモル比が1.16、SiO<sub>2</sub>濃度が1.4%の水溶液で現像し、クリアーの段数で表わした。この段数が高い程感度が高いことを示す。階調は、上述の感度評価したサンプルのクリアー段数とベタ段数の差を表わした。この値が低い程硬調であることを示す。現像許容性は、上述の現像液を基準にして、pHを上下に0.2増減させた液を用いた以外は上述の感度と同一な露光、現像を行い、pHによるベタ段数の変化を表わした。この値が小さい程現像許容性は良好であることを示す。これらの結果を第4表に示す。

【0190】

【表3】

第 3 表

	フッ素系ポリマー
実施例1	P-1
実施例2	P-2
実施例3	P-3
実施例4	P-7
比較例1	添加なし

添加量は固形分で0.1g

【0191】

【表4】

第 4 表

	フッ素系ポリマー	感 度	階 調	現像許容性
実施例 1	P-1	5.75	5.0	5
実施例 2	P-2	6.0	5.0	5
実施例 3	P-3	5.75	4.5	5
実施例 4	P-7	6.0	5.0	7
比較例 1	添加なし	5.75	6.5	8

【0192】第4表からも分かるように、実施例1～4は、感度を低下させることなく、硬調化し、かつ現像許容性も良好である。

【0193】〔実施例5～9、比較例2〕厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20% $\text{HNO}_3$ で中和洗浄、水洗した。これを $V_A = 12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300クーロン/ $\text{dm}^2$ の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.45 $\mu\text{m}$  (Ra表示)であ\*

った。ひきつづいて30%の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、33℃、20% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度5A/ $\text{dm}^2$ において50秒間陽極酸化したところ厚さが2.7g/ $\text{m}^2$ であった。

【0194】更に3号ケイ酸ソーダ( $\text{SiO}_2 = 28 \sim 30\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 9 \sim 10\%$ 、 $\text{Fe} = 0.02\%$ 以下)の2.5重量%、 $\text{pH} = 11.2$ 、70℃の水溶液に13秒浸漬し、続いて水洗させた。その時のシリケート量は10mg/ $\text{m}^2$ であった。測定は、ケイ光X線分析でSi元素量を求めた。次に下記の手順によりSG法の液状組成物(ゾル液)を調整した。ビーカーに下記組成物を秤量し、25℃で20分間攪拌した。

Si( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) <sub>4</sub>	38 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	13 g
85%リン酸水溶液	12 g
イオン交換水	15 g
メタノール	100 g

【0195】その溶液を三口フラスコに移し、還流冷却器を取り付け三口フラスコを室温のオイルバスに浸した。三口フラスコの内容物をマグネティックスターラーで攪拌しながら、30分間で50℃まで上昇させた。浴温を50℃に保ったまま、更に1時間反応させ液組成物(ゾル液)を得た。このゾル液をメタノール/エチレングリコール=20/1(重量比)で0.5重量%になるように希釈して基板にホイラー塗布し、100℃1分乾※

※乾燥させた。その時の塗布量は4mg/ $\text{m}^2$ であった。この塗布量もケイ光X線分析法によりSi元素量を求め、それを塗布量とした。このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の高感度光重合性組成物1を乾燥塗布重量が1.5g/ $\text{m}^2$ となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、感光層を形成した。

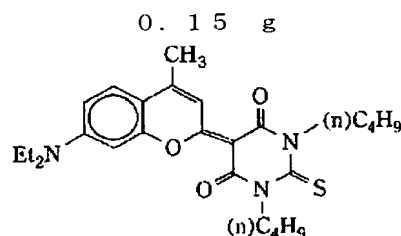
【0196】

〔光重合性組成物1〕

テトラメチロールメタンテトラアクリレート	1.5 g
線状有機高分子重合体(B1)	2.0 g
アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比 80/20)	
増感剤(C1)	0.15 g

【0197】

【化23】



【0198】

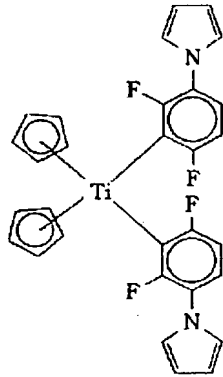
( $\lambda_{\max}$  THF 479 nm,  $\epsilon = 6.9 \times 10^4$ )  
光重合開始剤 (D1)

0.2 g

【0199】

\*【0200】

【化24】



10

\*

IRGACURE 907 (E1) (Ciba-Geigy社製) 0.4 g

第5表に示すフッ素系ポリマー (P) 0.2 g

$\epsilon$ -フタロシアニン / (B1) 分散物 0.2 g

フッ素系ノニオン界面活性剤メガファック F177 0.03 g

(大日本インキ化学工業 (株) 製)

メチルエチルケトン 9.0 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.5 g

トルエン 11.0 g

【0201】この感光層上に、酸素遮断性保護層としてポリビニルアルコール (ケン化度98モル%、重合度500) の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2.5 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、120℃で3分間乾燥させ、光重合性平版印刷版を得た。これらの版をオプトロニクス社製XLP4000 (Arレーザー75mW、488nm※30

※m) を用い0.15 mJ/cm<sup>2</sup> で、4000 dpi、175線/インチの条件で、1%きざみで1~99%をそれぞれ2箇所づつ露光した。その後120℃に20秒間さらすことにより後加熱処理を施した。

【0202】現像は、下記の現像液に25℃で、30秒間浸漬して行った。

(現像液)

1Kケイ酸カリウム 30 g

水酸化カリウム 15 g

水 1000 g

【0203】次にGU-7 (富士写真フイルム (株) 製) ガム液を水で2倍に希釈し版面を処理した。4000 dpi、175線/インチの条件で、1%が再現する版面エネルギー量をそのサンプルの感度として求めた。耐刷性測定には印刷機としてハイデルベルグ社製SORKZを使用し、インキとしては、大日本インキ社製クラフG(N)を使用した。プレートクリーナーとしては、酸性のPSプレートクリーナーCL-2 (富士写真フイルム (株) 製) を用いた。

【0204】各サンプルを60℃に3日間保存後同様に露光現像し印刷し、非画像部の汚れ性も目視評価し経時安定性を評価した。印刷スタートから5000枚目にPSプレートクリーナーCL-2を印刷用スポンジにしみこませ、網点部をふき版面のインキを洗浄した。その後

10,000枚毎に145,000枚目まで同様にPSプレートクリーナーCL-2で版面のインキを洗浄し、150,000枚印刷した。10,000枚毎に印刷物を抜き取り、PSプレートクリーナーCL-2で版面を洗浄した網点と洗浄しない網点を評価した結果を第5表に示す。

【0205】なおベタ耐刷性とは、ベタ印刷部に素抜けが等がおこることなく正常に印刷できる枚数を示し、ハイト耐刷性は175線/インチの2%の網点が印刷物上で再現する印刷枚数を示すものである。階調は、上述の感度評価したサンプルのクリアー段数とベタ段数の差を表した。この値が低い程硬調であることを示す。

【0206】

【表5】

第 5 表

	フッ素系ポリマー	ガラスケル 段数 (ヘタ/テール)	階 調	耐刷性 (万枚)	
				ベ タ	ハイト
実施例 5	P-1	3.0/8.0	5.5	10	6
実施例 6	P-2	3.0/8.0	5.0	10	6
実施例 7	P-3	3.0/8.0	4.5	10	6
実施例 8	P-7	3.0/8.0	5.0	10	6
実施例 9	P-12	3.0/8.0	5.5	10	6
比較例 2	添加なし	2.0/8.0	6	10	6

【0207】以上の結果から、本発明の感光性平版印刷版において、感光性樹脂組成物に本発明の特有のフッ素系ポリマーを使用することにより、印刷版の耐刷性を保

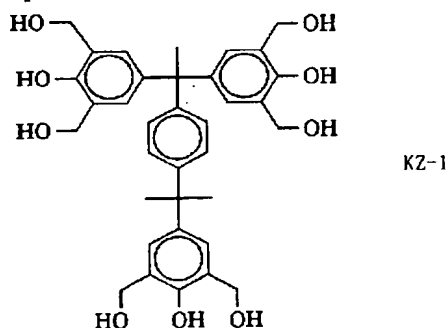
ったまま、印刷版の画像を硬調化することができた。

【0208】次に、熱架橋型平版印刷版の実施例について示す。

<架橋剤 [KZ-1] の構造>

【0209】

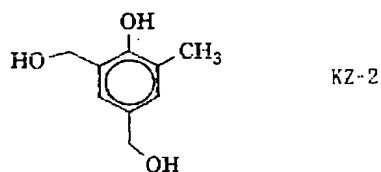
【化25】



【0210】<架橋剤 [KZ-2] の構造>

【0211】

【化26】



\* 【0212】<バインダーポリマー [BP-1] の入手>丸善石油化学 (株) 製のポリ (p-ヒドロキシスチレン)、マルカ リンカーM S-4P (商品名) を入手し、[BP-1] とした。

【0213】〔実施例10～13〕厚さ0.30mmのアルミニウム板 (材質1050) をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパリストン-水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、さらに2%HNO<sub>3</sub>に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0214】

40

\*

下塗り液

β-アラニン

0.1 g

フェニルホスホン酸

0.05 g

メタノール

40 g

純水

60 g

【0215】次に、下記溶液〔G〕を調製し、この溶液を、上記の下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用版材〔G-1〕\*

## 溶液〔G〕

フッ素系ポリマー	0.05 g
酸発生剤〔SH-1〕	0.3 g
架橋剤	0.5 g
バインダーポリマー〔BP-1〕	1.5 g
赤外線吸収剤〔IK-1〕	0.07 g
AIZEN SPILON BLUE C-RH (保土ヶ谷化学(株)製)	0.035 g
メガファックスF-177 (大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.01 g
メチルエチルケトン	12 g
メチルアルコール	10 g
1-メトキシ-2-プロパノール	8 g

【0217】ネガ型平版印刷用版材〔G-1〕～〔G-4〕に用いたフッ素系ポリマー、及び架橋剤を第6表に示す。また、酸発生剤〔SH-1〕及び赤外線吸収剤 ※

\*～〔G-4〕を得た。乾燥後の被覆量は1.5 g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0216】

※〔IK-1〕の構造を以下に示す。

## 【0218】

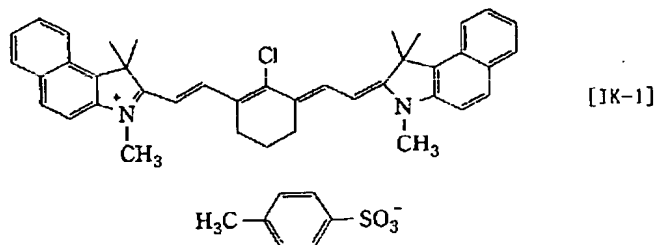
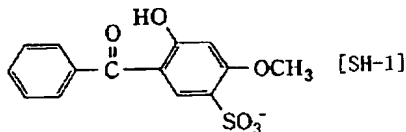
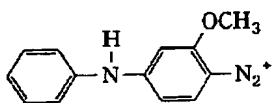
【表6】

第6表

実施例番号	平版印刷版用版材の種類	含フッ素共ポリマーの種類	架橋剤の種類
実施例10	〔G-1〕	〔P-1〕	〔KZ-1〕
実施例11	〔G-2〕	〔P-2〕	〔KZ-1〕
実施例12	〔G-3〕	〔P-4〕	〔KZ-1〕
実施例13	〔G-4〕	〔P-12〕	〔KZ-2〕

## 【0219】

## ★ ★ 【化27】



【0220】得られたネガ型平版印刷用版材〔G-1〕～〔G-4〕の表面を素手で触り、その後、波長820～850nm程度の赤外線を発する半導体レーザで走査露光した。露光後、パネルヒーターにて、110℃で3

0秒間加熱処理した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8の水希釈液)にて現像した。画像形成後、素手で触った部分の画像が抜けているかどうかを、目視で判断したが、ネガ型平版印刷用版材〔G-



1) ~ [G-4] においては、明確な画像抜けは生じていなかった。

【0221】〔比較例3〕実施例10で用いた溶液 [G] において、フッ素系ポリマーP-1を使用しなかった以外は、実施例10と同様にして、溶液を調製した。この溶液を、実施例10で用いた下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用版材 [Q-1] を得た。乾燥後の重量は1.5 g/m<sup>2</sup>であった。得られた平版印刷用版材 [Q-1] を、実施例10と同様の操作で画像形成した。画像形成後、素手で触った部分の画像が抜けているかどうかを、目視で判断したが、ネガ型平版印刷用版材 [Q-1] においては、明確な画像抜けが生じていた。

【0222】次に、サーマルポジ型平版印刷版の実施例について示す。

〔共重合体1の作成〕攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三ツロフラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g (0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.94g (0.0258モル)、アクリロニトリル0.80g (0.015モル) 及びN,N-ジメチルアセトアミド20g を入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製) 0.15g を加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61\*

\*g、メタクリル酸エチル2.94g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ53,000であった。

【0223】〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストーン水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。

次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、下記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で1分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0224】

#### 下塗り液

β-アラニン	0.5g
メタノール	95g
水	5g

【0225】さらに、ケイ酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗※

※膜の被覆量は15mg/m<sup>2</sup>であった。

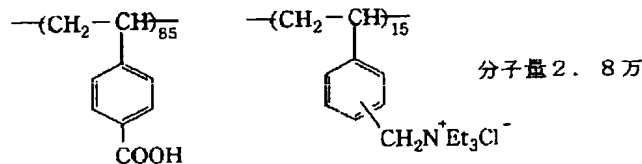
【0226】

#### 下塗り液

下記化合物	0.3g
メタノール	100g
水	1g

【0227】

★ ★ 【化28】



【0228】〔実施例14〕以下の感光液1を調製した。得られた基板に、この感光液1を塗布量が1.8g☆

☆/m<sup>2</sup>になるよう塗布し、平版印刷版を得た。

【0229】

#### 感光液1

フッ素系ポリマー P-7	0.03g
上記共重合体1	0.75g
m, p-クレゾールノボラック (m, p 比=6/4、	0.25g

重量平均分子量3,500、未反応クレゾール

0.5重量%含有)

p-トルエンスルホン酸

テトラヒドロ無水フタル酸

シアニン染料(下記構造)

ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを

1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料

メガファックF-177

(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)

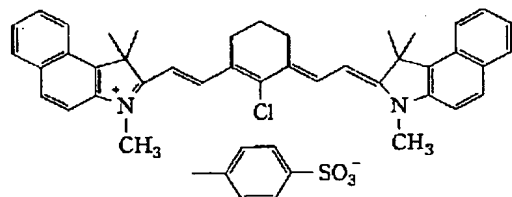
 $\gamma$ -ブチラクトン

メチルエチルケトン

1-メトキシ-2-プロパノール

【0230】

【化29】



シアニン染料A

【0231】得られた平版印刷版について、外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を第7表に示す。

【0232】(外傷に対する現像安定性)得られた平版印刷版を、出力500mW、波長830nm、ビーム径17 $\mu$ m(1/e<sup>2</sup>)の半導体レーザを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、連続荷重式引掻強度試験器「SB62型」(新東科学(株)製)を用い、引掻治具の版上に当たる1cm角の正方形平面部分にアドバンテック東洋社製の「No. 5C」濾紙を張り付けて、100gの荷重を載せて、6cm/秒の速度で引っ掻き、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8)で30秒間現像した。評価は以下の基準により行った。

引掻いた部分の感光膜が完全に溶解している場合；×  
引掻いた部分の感光膜が部分的に溶解している場合；△  
引掻いた部分の感光膜が全く溶解していない場合；○

【0233】

【表7】

0.003g

0.03g

0.017g

0.015g

0.05g

10g

10g

1g

第7表

	外傷に対する現像安定性
実施例14	○
実施例15	○
実施例16	○
比較例4	×

【0234】[実施例15、16、比較例4]フッ素系ポリマーP-7の代わりにそれぞれフッ素系ポリマーP-1、P-2を使用した以外は実施例14と同様にし、平版印刷版を得た。また、本発明のフッ素系ポリマーP-7を含まないものを比較例4とした。得られた平版印刷版について、実施例14と同様に外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を第7表に示す。第7表から、特定のフッ素系ポリマーの添加により、現像前の状態において、外傷に対する安定性が向上していることが分かる。

【0235】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、特定のフッ素系ポリマーを含有することにより、その感度が低下することなく、硬調な画像形成性を示し、かつ、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性の広い満足するべきものとなった。